



NITRASI

Oleh

Dr. Heri Heriyanto, ST., MT



Contents



Jenis jenis
nitiasi



Aplikasi
dalam
industri



Definisi
nitiasi



Mek
anis
me





DEFINISI



- Nitration adalah kelas proses kimia yang memasukkan gugus nitro ke dalam senyawa kimia organik.

Ikatan gugus NO_2 dalam senyawa dapat berupa:

- $-\text{C}-\text{NO}_2$: Nitro
- $-\text{O}-\text{NO}_2$: Nitrat
- $-\text{N}-\text{NO}_2$: Nitro amin ; Nitramin





- Istilah nitration juga terkadang digunakan secara salah untuk mewakili proses yang berbeda, seperti pembentukan ester nitrat antara asam nitrat dan alkohol, yang selanjutnya terjadi dalam sintesis nitroglycerin.
- Namun, perbedaan utama antara struktur akhir senyawa nitrate and nitro adalah atom nitrogen membentuk ikatan kimia dengan atom non-oxygen, seperti karbon atau atom nitrogen lainnya. In the case of organic nitrate, nitrogen is usually bonded to an oxygen atom, which is then bonded to a carbon atom.





MEKANISME REAKSI

Terbentuknya ikatan dalam reaksi nitrasasi dapat terjadi melalui:

A. Reaksi penggantian gugus:

- Gugus hidrogen
- Gugus sulfonat
- Gugus klor

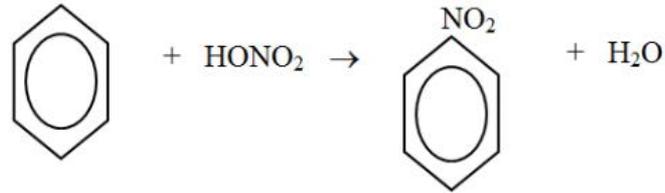
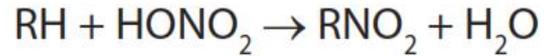
B. Reaksi adisi pada ikatan rangkap



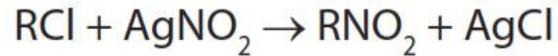


REAKSI PENGGANTIAN GUGU

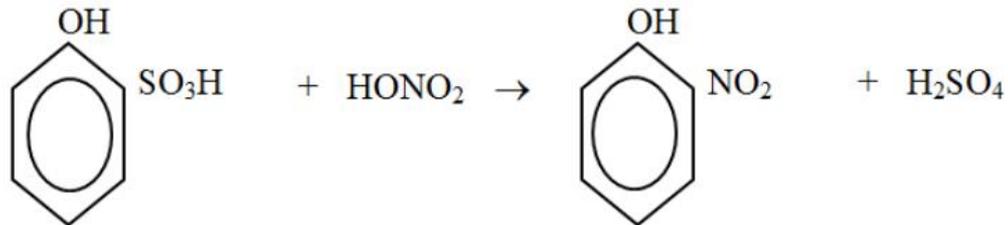
- H: Hidrogen



- Cl: Klor



- SO₃H: Sulfonat





TINJAUAN REAKSI NITRASI

- Nitration is a process in which a replacement of hydrogen atoms (organic compound) with one or more nitro groups (single bond NO_2).
- Reaction usually occurs at high temperature or can be said to be an exothermic reaction.





- ❑ Selain itu, reaksi nitration dapat berbahaya bila dilakukan dalam skala besar dan dilakukan secara berkelompok.
- ❑ Sejumlah besar panas dilepaskan, dan beberapa nitration dapat terjadi, yang dapat menimbulkan masalah.
- ❑ Oleh karena itu, reaksi nitration biasanya dikendalikan oleh semacam pendinginan sistematis yang dirancang khusus untuk menghilangkan kelebihan energi yang dihasilkan.





- Selain itu, kemampuan untuk mengontrol aliran eksoterm memungkinkan peningkatan selektivitas dan keamanan.
- Oleh karena itu, terdapat banyak reaksi nitration yang dilakukan dengan menggunakan aliran kontinu.
- Produk sampingan juga biasanya terbentuk dimana beberapa produk juga dapat bersifat sangat mudah meledak.
- Sebagian besar reaksi nitration dilakukan pada suhu rendah, terutama untuk alasan keamanan.
- Terkadang, reaksi nitration juga dilakukan dengan senyawa alifatik.
- Meskipun demikian, nitration aromatik lebih penting secara komersial.





APLIKASI NITRASI DALAM INDUSTRI

Pemakaian proses nitration di Industri antara lain dalam Industri:

- Zat pelarut
- Zat pewarna
- Bahan peledak senyawa nitro.
- Bahan peledak senyawa nitrat: Gliseril nitrat, selulose nitrat
- Bahan peledak yang merupakan senyawa nitramin.
- Vernis, Coating film dan lain-lain.





APLIKASI INDUSTRI

NITRASI

DALAM

- ❑ Dengan bantuan reaksi nitration, nitrogen ditambahkan ke cincin benzena yang dapat digunakan secara luas dalam reaksi substitusi.
- ❑ Gugus nitro biasanya bertindak sebagai penonaktif cincin.
- ❑ Karena cincinnya terdiri dari nitrogen, maka sangat berguna karena dapat digunakan sebagai gugus pengarah atau gugus amino terselubung.





APLIKASI NITRASI DALAM INDUSTRI

- ❑ Produk nitration aromatik merupakan zat antara yang sangat penting dalam kimia industri.
- ❑ Nitration digunakan dalam berbagai bidang industri, dan yang paling penting berdasarkan volume adalah produksi senyawa nitroaromatik seperti nitrobenzena.
- ❑ Reaksi nitration digunakan terutama dalam produksi bahan peledak, seperti konversi toluena menjadi trinitrotoluena dan konversi guanidin menjadi nitroguanidin.
- ❑ Mereka pada dasarnya digunakan secara luas sebagai prekursor dan zat antara kimia.





ZAT ZAT YANG DIOLAH DALAM NITRASI



1. PARAFIN
2. OLEFIN
3. AROMATIK DAN TURUNANNYA





NITRASI PARAFIN

- Nitration of paraffin produces nitro-paraffin.
- In general, the yield obtained is a mixture.
- The nitration reaction of paraffin is generally carried out in the gas phase.





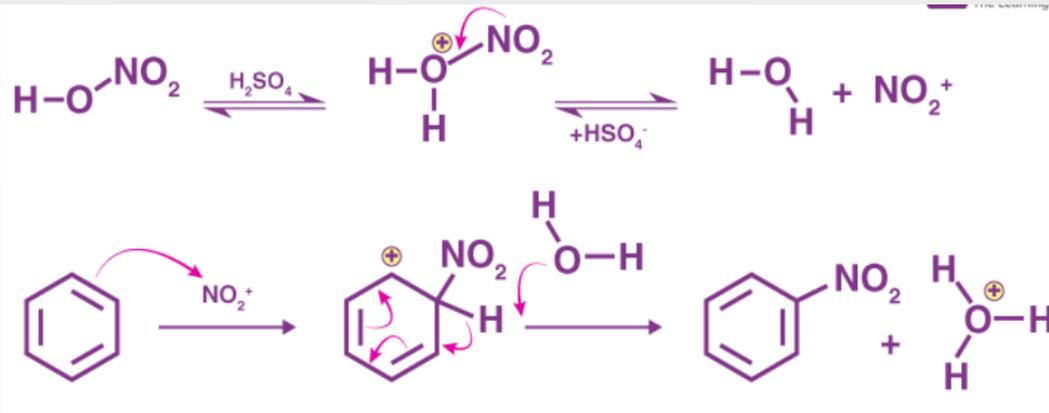
NITRASI OLEFIN

- Nitration of olefins follows an addition reaction.
- The reaction is generally carried out in the gas phase.
- The product of olefin nitration will be a nitro alcohol compound.
- If nitration is continued, various products will be obtained because in the nitro-alcohol compound there are functional groups $-OH$ and functional groups $-NO_2$.



NITRASI AROMATIK

- ❖ Ini adalah bentuk khas sintesis nitration dimana “asam campuran”, campuran asam nitrat pekat dan asam sulfat, diterapkan.
- ❖ Reaksi antar campuran menghasilkan pembentukan ion nitronium (NO_2^+), yang merupakan spesies aktif dalam nitration aromatik.
- ❖ Menariknya, bahan aktif ini juga mempengaruhi nitration tanpa memerlukan campuran asam.
- ❖ Sebaliknya, selama sintesis asam campuran, asam sulfat tidak dikonsumsi dan hanya lebih bertindak sebagai katalis dan penyerap air.





NITRASI IPSO

- Ungkapan ipso nitration pertama kali dikemukakan oleh Perrin dan Skinner pada tahun 1971 selama penyelidikan mereka terhadap nitration kloroanisole.
- Nitration ipso pada dasarnya melibatkan senyawa seperti aril klorida, triflate, dan nonaflate.
- Misalnya, dalam protokol nitration, 4-kloro-n-butylbenzene direaksikan dengan sodium nitrite dalam t-butanol.
- Hal ini dilakukan dengan adanya 0,5 mol% Pd₂(dba)₃, ligan biaryl fosfin dan katalis transfer fasa (PTC) untuk membentuk 4-nitro-n-butylbenzene.





NITRASI SENYAWA AROMATIK

- Senyawa aromatik yang bisa di nitrasi antara lain: benzena, turunan benzena, naftalen dan turunannya.
- Pada nitrasin senyawa aromatik, gugus nitro masuk pada posisi ortho, meta dan para.
- Reaksi nitrasi umumnya dilakukan dalam fase cair. Hasil yang terkenal dalam kelompok ini: Tri Nitro Toluen





NITRASI BENZENE

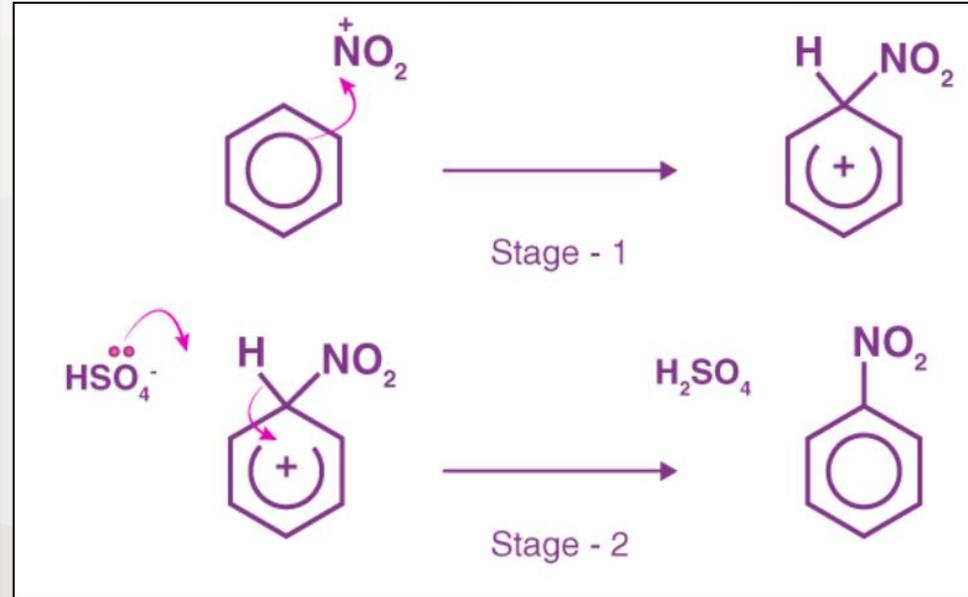
- Benzena diolah dengan larutan asam sulfat pekat dan asam nitrat pekat pada suhu tidak lebih dari 50°C.
- Ketika suhu naik, ada kemungkinan lebih tinggi untuk mendapatkan lebih dari satu gugus nitro -NO₂ yang tersubstitusi di dalam cincin.
- Kemudian, nitrobenzena terbentuk.





PEMBENTUKAN ELEKTROPHIL

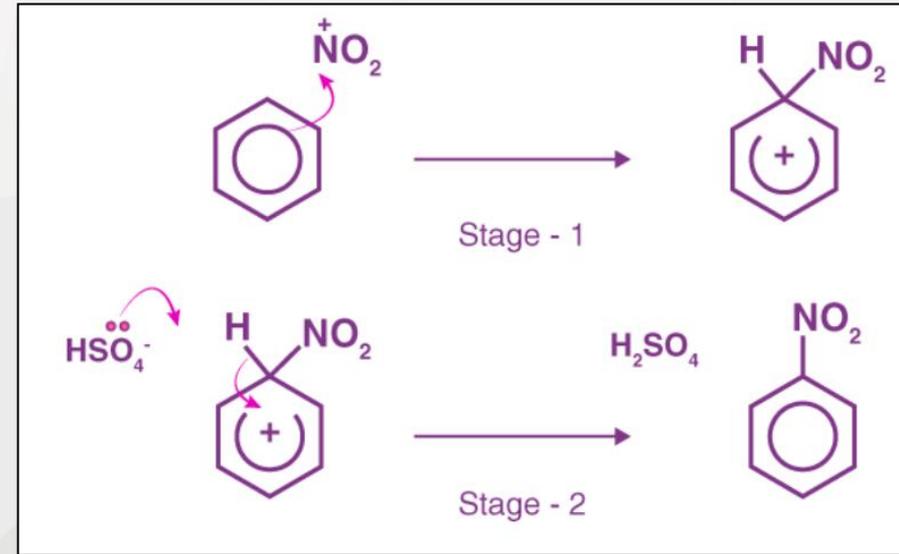
- Elektrophil adalah kation nitril atau ion nitronium, NO_2^+ , yang dibentuk oleh reaksi antara asam sulfat dan asam nitrat.
- Ion nitronium dibentuk oleh protonasi asam nitrat oleh asam sulfat, menyebabkan hilangnya molekul air dan terbentuknya ion.
- Ion nitronium adalah elektrophil yang baik, sehingga diserang oleh benzena untuk menghasilkan nitrobenzena.





PEMBENTUKAN ELEKTROPHIL

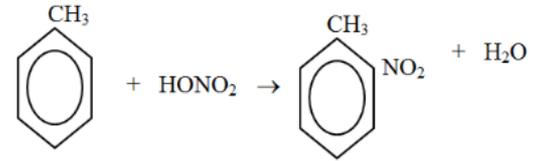
- Selama substitusi elektrofilik aromatik, terjadi reaksi asam-basa.
- Basa lemah (air atau ion HSO_4^- yang tersisa setelah protonasi HNO_3) menghilangkan proton dari gugus nitro yang mengandung karbon, memecah C-H dan membentuk kembali C-C pi. Oleh karena itu, aromatisitas dipulihkan.



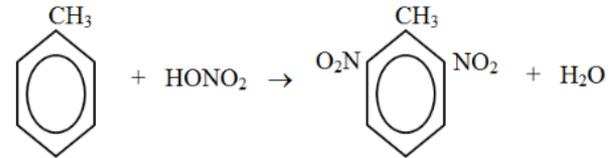
NITRASI TOLUEN

- Proses nitration Toluene is carried out in the liquid phase, with the reagent being a mixed acid.
- The nitration process consists of 3 stages, each requiring different operating conditions.
- Stage 1 is the easiest step, because Toluene has a methyl group (CH_3) which has an inductive +I effect, while the nitro group (NO_2) has an inductive -I effect.

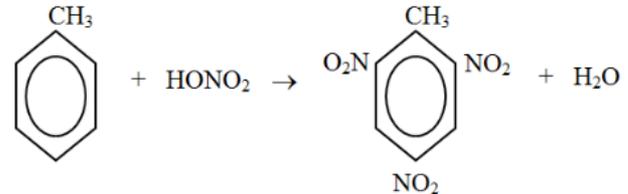
Tahap 1:



Tahap 2:



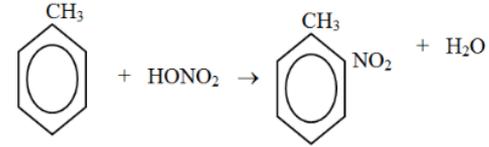
Tahap 3:



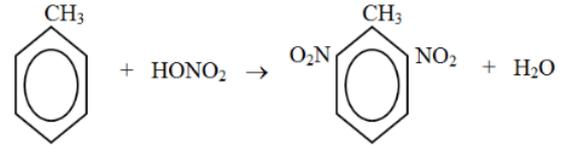
NITRASI TOLUEN

- ✓ Tahap 2 lebih sulit dari langkah pertama, karena sudah ada gugus NO_2 yang mempunyai sifat induksi $-I$, dan yang akan masuk juga gugus NO_2 , yang bersifat $-I$ pula.
- ✓ Tahap 3 lebih sulit lagi daripada langkah kedua.
- ✓ Langkah yang ketiga ini merupakan langkah yang paling sulit, sehingga memerlukan zat penitrasi yang lebih kuat dari zat penitrasi langkah I dan II.

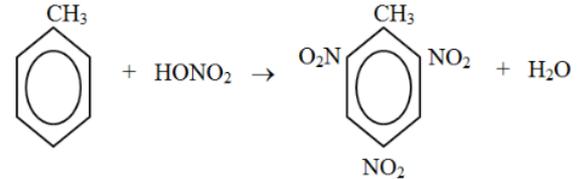
Tahap 1:



Tahap 2:



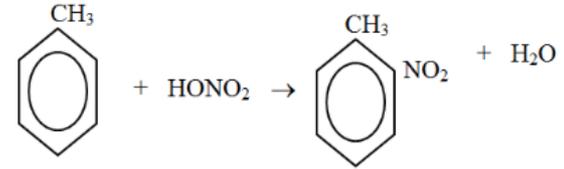
Tahap 3:



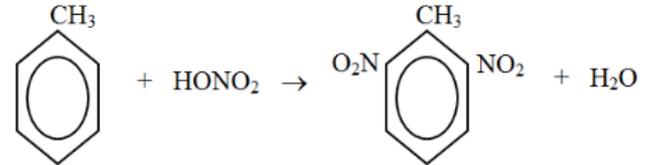
NITRASI TOLUEN

- Cara yang ditempuh adalah asam campuran yang baru (fresh), dipakai untuk zat penitrasi tahap 3.
- Asam campuran bekas dari langkah 3 tersebut dipakai untuk zat penitrasi langkah 2 setelah ditambah dengan sedikit asam campuran baru.
- Asam campuran dari langkah 2 ini dipakai untuk reaksi langkah 3.
- Suhu operasi tahap 1 paling rendah, tahap 2 suhu paling tinggi, sedangkan suhu langkah 3 tidak boleh terlalu tinggi (antara tahap 1 dan tahap 2), karena hasil TNT sangat mudah meledak.

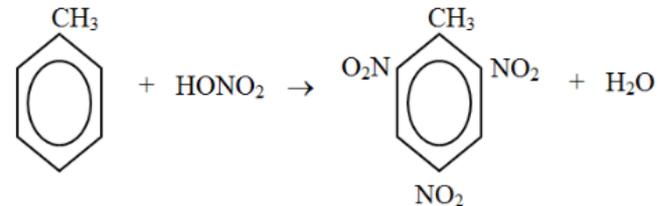
Tahap 1:



Tahap 2:



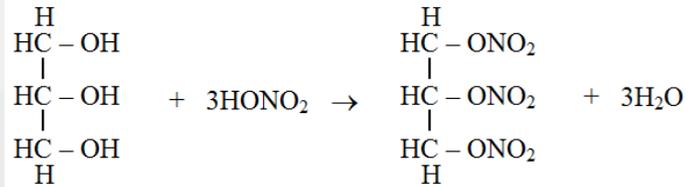
Tahap 3:





NITRASI GLISEROL

- Gliserol merupakan senyawa yang mempunyai 3 gugus hidroksil.
- Apabila Gliserol dinitrasi sempurna, ketiga gugus fungsional hidroksil akan tergantikan menjadi gugus nitrat.



- Reaksi dijalankan dalam fase cair, Sebagai zat pengolah dipakai asam campuran: Asam Nitrat dan Asam Sulfat.
- Reaksi nitrasi Gliserol tidak dilakukan pada suhu tinggi, karena senyawa hasil (gliserol trinitrat) mudah terurai dan mudah meledak bila suhu yang rendah.
- Karena reaksi dijalankan pada suhu rendah, pereaksi yang dipakai harus kuat.





Thank You Verymuch

_I Can Dream
About You._

